

11

Offenlegungsschrift

29 07 106

21

Aktenzeichen: P 29 07 106.5

22

Anmeldetag: 23. 2. 79

23

Offenlegungstag: 4. 9. 80

30

Unionspriorität:

32 33 34

50

Bezeichnung: Katalysator zur Reinigung der Abgase von
Verbrennungskraftmaschinen

70

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
6000 Frankfurt

72

Erfinder: Bozon, Alfred, 6451 Erlensee; Koberstein, Edgar, Dr., 8755 Alzenau;
Pletka, Hans-D., Dr., 6463 Freigericht; Völker, Herbert, Ing.(grad.),
6450 Hanau; Lakatos, Eduard, Dr., 7888 Rheinfelden

DE 29 07 106 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 29 07 106 A 1

DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT
1 vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

5 Katalysator zur Reinigung der Abgase von
Verbrennungskraftmaschinen

10

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gleichzeitig die Oxydation von Kohlenmonoxid und
15 Kohlenwasserstoffen und die Reduktion von Stick-
oxiden in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen
vermittelnder Katalysator, gekennzeichnet durch

20 a) 0,03 - 3 Gew.% einer Platin, Rhodium und ge-
gebenenfalls eines oder mehrere der Elemente
Aluminium, Titan, Zinn, Chrom, Mangan, Kobalt
und Nickel enthaltenden aktiven Phase mit einem
Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Rhodium
von 2 : 1 - 20 : 1 und gegebenenfalls einem
Atomverhältnis zwischen den Platingruppenme-
tallen und den Unedelmetallen von 1 : 6 - 2 : 1,
vorzugsweise 1 : 4 - 1 : 1;

25 b) 5 - 15, bevorzugt 10 Gew.% an einem Gemisch von
CeO₂ und ZrO₂, wobei diese Oxide in Gewichtsver-
hältnissen von 20 - 80 : 80 - 20 stehen;

30 c) 1 - 10, bevorzugt 2 - 6 Gew.% an Fe₂O₃ sowie

35 d) eine Restmenge bis 100 Gew.% an Aluminiumoxid der
Übergangsreihe

1

und dadurch erhalten, daß man ein gegebenenfalls mit Erdalkalimetall gitterstabilisiertes Trägermaterial aus Al_2O_3 der Übergangsreihe mit einer wässrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert. oder mit deren Oxiden vermischt, dann 30 - 180 Min. an Luft bei 500 - 700° C tempert, den Träger hierauf mit einer wässrigen Lösung eines Salzes des Platins, Rhodiums und gegebenenfalls der Nichtedelmetallkomponente(n) imprägniert, trocknet und anschließend bei Temperaturen von 250 - 650, vorzugsweise 450 - 550° C in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom behandelt.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nichtedelmetall Aluminium oder Nickel ist und Platingruppenmetalle und Aluminium bzw. Nickel im Gewichtsverhältnis 3 : 1 - 1 : 1 bzw. 4 : 1 - 2 : 1 vorliegen.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form eines aus den Bestandteilen a) - d) bestehenden Überzugs auf einem wabenförmigen strukturellen Verstärker aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5 - 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses strukturellen Verstärkers, vorliegt.
4. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in Form von geformtem Schüttgut vorliegt.
5. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form eines aus den Bestandteilen a) - d) bestehenden Überzugs auf strukturell verstärkenden Schüttgutkörpern aus Keramik oder Metall vorliegt.

- 1 6. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gegebenenfalls mit Erdalkalimetall gitterstabilisiertes Trägermaterial aus Al_2O_3 der Übergangsreihe mit einer wässrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt, dann 30 - 180 Min. an Luft bei $500 - 700^{\circ}C$ tempert, den Träger hierauf mit einer wässrigen Lösung eines Salzes des Platins, Rhodiums und gegebenenfalls eines oder mehrerer der Elemente Aluminium, Titan, Zinn, Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel imprägniert, trocknet und anschließend bei Temperaturen von $250 - 650$, vorzugsweise $450 - 550^{\circ}C$ in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom behandelt.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtedelmetall Aluminium oder Nickel eingesetzt wird und Platingruppenmetalle und Aluminium bzw. Nickel im Gewichtsverhältnis 3 : 1 - 1 : 1 bzw. 4 : 1 - 2 : 1 angewandt werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trägermaterial vor dem Imprägnieren mit Cer-, Zirkon- und Eisensalz oder vor dem Zusetzen von Oxiden dieser Elemente bei $900^{\circ}C$ tempert.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trägermaterial vor dem Tempern mit der wässrigen Lösung eines Erdalkalimetallsalzes tränkt.
- 20 10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Cersalz Cernitrat, Ceracetaf, Ammoniumcernitrat, Cercarbonat, Ceroxalat, Cerchlorid oder Cercitrat, als Zirkonsalz Zirkoncarbonat, Zirkonacetat, Zirkonnitrat, Ammoniumzirkoncarbonat, Zirkonoxychlorid, Zirkonformiat oder Zirkonpropionat und

1 als Eisensalz Eisenformiat, Eisennitrat, Eisenoxalat, Eisenthiocyanat, Eisen(II)-acetat, Eisenacetylacetonat oder Ammoniumeisencitrat eingesetzt werden.

5 11. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach Anspruch 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trägermaterial auf dem wabenförmigen strukturellen Verstärker aus Keramik oder Metall oder auf den strukturell verstärkenden Schüttgutkörpern durch Inberührung bringen dieser mit einer wässrigen, gegebenenfalls ein Erdalkalimetallsalz gelöst enthaltenden Dispersion des Trägermaterials, Entfernen überschüssiger Dispersion, Trocknen, wobei diese Arbeitsgänge gegebenenfalls mehrfach ausgeübt werden sowie Calcinieren bei Temperaturen von 900° C aufbringt und dann weiter nach Anspruch 6 oder 7 verfährt.

10 12. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach Anspruch 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den strukturellen Verstärker durch Inberührungsbringen mit einer wässrigen, die Salze von Cer, Zirkon und Eisen gelöst oder die Oxide dieser Elemente enthaltenden Dispersion von Aluminiumoxid der Übergangsreihe in Berührung bringt, überschüssige Dispersion entfernt, trocknet, wobei die Arbeitsgänge gegebenenfalls mehrfach ausgeübt werden und bei Temperaturen von 500 - 700° C calciniert und dann zur Aufbringung der aktiven Phase weiter nach Anspruch 6 oder 7 verfährt.

15 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Erdalkalimetall-stabilisiertes Al_2O_3 eingesetzt wird.

20 14. Verwendung des Katalysators nach vorstehenden Ansprüchen zur gleichzeitigen Beseitigung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden aus den

2907106

- 5 -

1

Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen unter weit-
gehender Verschiebung des optimalen Betriebspunktes:
des Katalysators in Richtung zum optimalen Betriebs-
punkt eines Verbrennungsmotors mit einer Über Sauer-
stoffsonde gesteuerten Gemischaufbereitung.

10

PAT/Dr.Kr-sr
22.2.1979

15

20

25

30

35

030036/0219

1

DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDESTALT
vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

5

10

Katalysator zur Reinigung der Abgase von
Verbrennungskraftmaschinen

10

Die Erfindung betrifft gleichzeitig die Oxydation von
Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen und die Reduktion
15 von Stickoxiden in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen
vermittelnde Katalysatoren, ein Verfahren zu deren Her-
stellung sowie die Verwendung dieser Katalysatoren.

20 Sogenannte Drei-Weg-Katalysatoren besitzen die Eigen-
schaft, die Schadstoffe CO, HC und NO_x in einem be-
stimmten Bereich der Abgaszusammensetzung zu konvertieren.
Sie werden zur Zeit bei Kraftfahrzeugen in Verbindung mit
einem regelbaren Vergaser oder einer Einspritzanlage
("closed loop") zur Abgasreinigung erprobt. Mittels
25 einer Sauerstoff-Meß-Sonde, der sogenannten λ -Sonde wird
der O_2 -Gehalt im Abgas ermittelt. Die Sonde erzeugt eine
Spannung im Bereich zwischen 200 und 800 mV, je nach dem
im Abgas herrschenden O_2 -Partialdruck. Die Spannung wird
elektronisch verstärkt und regelt über einen Regler die
30 Gemischaufteilung des Einspritzsystems oder eines Vergasers.
Die Regelung erfolgt so, daß die Zusammensetzung des Ab-
gasgemisches in einer möglichst engen Bandbreite immer
die optimale, simultane Konvertierung von CO, HC und NO_x
35 am günstigsten Betriebspunkt des Katalysators ermöglicht.

Für einen effektiven Betrieb von Regelsystem und Kataly-
sator sind folgende Voraussetzungen erforderlich:

030036/0219

1

1. Die Gemischzusammensetzung soll möglichst stöchiometrisch sein, d.h. bei vollständiger Konvertierung der Abgaskomponenten würden nur die Reaktionsprodukte CO_2 , H_2O und N_2 übrig bleiben ($\lambda = 1$);

5

2. der optimale Betriebspunkt des Katalysators sollte möglichst nahe bei $\lambda = 1$ oder darüber hinaus im marginalen Abgasbereich liegen;

10

3. die Kennlinie der λ -Sonde sollte am stabilsten Regel-
punkt mit dem optimalen Betriebspunkt des Katalysators möglichst übereinstimmen.

15

Bei bekannten Drei-Weg-Katalysatoren und den gegenwärtig im Serieneinsatz befindlichen λ -Sonden weichen aber die optimalen Betriebs- bzw. Regelpunkte deutlich voneinander ab. So liegt zum Beispiel der Bereich bei dem die höchsten CO - und NO_x -Konvertierungen im dynamischen Betrieb erzielt werden, zwischen $\lambda = 0,985 - 0,990$, entsprechend dem Kraftstoff-Luftverhältnis $\text{A/F} = 14,48 - 14,55$, während die λ -Sonde ihren optimalen Betriebspunkt bei 350 mV, entsprechend $\lambda = 1,001$ hat.

25

Es besteht somit eine Differenz zwischen den optimalen Arbeitspunkten des Katalysators und der λ -Sonde von $\Delta\lambda = 0,016 - 0,011$, ein Nachteil, welcher durch die Regelung kompensiert werden muß. Mit einer elektronischen Regelung ist dies nur in begrenztem Umfange über die Regelzeitkonstante möglich, was dazu führt, daß der Katalysator mit einem Abgas beaufschlagt wird, das eine andere Zusammensetzung besitzt, wie sie zur maximalen Konvertierung aller Schadstoffe erforderlich wäre. Die weiter voranschreitende Gesetzgebung in den USA, welche eine Absenkung der NO_x -Emission ab 1982 auf 0,42 g/M verlangt, erfordert deshalb einen Katalysator, dessen optimaler Betriebspunkt näher bei $\lambda = 1$ liegt.

1 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Platin und Rhodium und gegebenenfalls bestimmte Nichtedelmetalle enthaltende aktive Phasen in Verbindung mit einem
5 Trägermaterial aus Aluminiumoxid der Übergangsreihe, welches Zusätze von Oxiden der Elemente Cer, Zirkon und Eisen in bestimmten Mengenverhältnissen enthält, dann die gewünschte Verschiebung des Betriebspunktes liefern, wenn Trägermaterial und Aktivphase auf bestimmte Weise
10 hergestellt sind. Unter Aluminiumoxid der Übergangsreihe ist aktives, d.h. katalyseförderndes Aluminiumoxid zu verstehen, welches die folgenden kristallographisch bestimmbar Phasen enthalten kann: γ -, η -, δ -, θ - bzw. ζ -, $\zeta\zeta$ - und χ - Al_2O_3 .

15 15 Der erfindungsgemäße Katalysator ist gekennzeichnet durch

a) 0,03 - 3 Gew.% einer Platin, Rhodium und gegebenenfalls eines oder mehrere der Elemente Aluminium, Titan, Zinn, Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel enthaltenden aktiven Phase mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Rhodium von 2 : 1 - 20 : 1 und gegebenenfalls einem Atomverhältnis zwischen den Platingruppenmetallen und den Unedelmetallen von 1 : 6 - 2 : 1, vorzugsweise
25 1 : 4 - 1 : 1;

b) 5 - 15, bevorzugt 10 Gew.% an einem Gemisch von CeO_2 und ZrO_2 , wobei diese Oxide in Gewichtsverhältnissen von 20 - 80 : 80 - 20 stehen;

30 c) 1 - 10, bevorzugt 2 - 6 Gew.% an Fe_2O_3 sowie

d) eine Restmenge bis 100 Gew.% an Aluminiumoxid der Übergangsreihe

35 und ist dadurch erhalten, daß man ein gegebenenfalls mit Erdalkalimetall gitterstabilisiertes Trägermaterial aus

1 Al_2O_3 der Übergangsreihe mit einer wässrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt, dann 30 - 180 Min an Luft bei 500 - 5 700° C tempert, den Träger hierauf mit einer wässrigen Lösung eines Salzes des Platins, Rhodiums und gegebenenfalls der Nichtedelmetallkomponente(n) imprägniert, trocknet und anschließend bei Temperaturen von 250 - 650, vorzugsweise 450 - 550° C in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom behandelt. Unter den Herstellungsmäßignahmen für diesen Platin/Rhodium-Katalysator sind insbesondere die Bedingungen für die Temperung des Trägermaterials für die abschließende Reduktionsbehandlung des Gesamtsystems wesentlich. Mit Calcium gitterstabilisiertes gamma-Aluminiumoxid wird als Ausgangsstoff für das Trägermaterial bevorzugt.

Die auf den Katalysator vorliegende aktive Phase liegt in an sich bekannten Konzentrationen vor; mit 0,03 - 3 20 Gew.% sind Katalysatoren für alle Anwendungsgebiete der Abgasreinigung inbegriffen.

Die aktive Phase kann neben den beiden Platingruppenmetallen noch eine oder mehrere der genannten Nichtedelmetalle enthalten. Dabei wird bevorzugt, daß das Nichtedelmetall Aluminium oder Nickel ist, wobei zwischen den Platingruppenmetallen und dem Aluminium ein Gewichtsverhältnis von 3 : 1 - 1 : 1 und zwischen den Platingruppenmetallen und dem Nickel ein Gewichtsverhältnis 30 zwischen 4 : 1 - 2 : 1 vorliegt.

Der erfindungsgemäße Trägerkatalysator kann in Form eines aus den Bestandteilen a) - d) bestehenden Überzugs auf einem wabenförmigen strukturellen Verstärker aus Keramik 35 oder Metall in einer Menge von 5 - 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses strukturellen Verstärkers, vorliegen. Geeignete Keramikwaben können aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mullit, Zirkon, Zirkonmullit, Cordierit, Bariumtitanat, Porzellan,

1

Thoriumoxid, Steatit, Magnesiumoxid, Borcarbid oder Siliciumcarbid bestehen. Metallwaben können aus abwechselnd aufeinander angeordneten gewellten und glatten hochtemperaturfesten Stahlblechen gefertigt sein. Sie können auch aus abwechselnd aufeinander angeordneten glatten und gewellten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigen Stahl bestehen, wobei eine Lage aus gewelltem Blech mit einer Lage aus glattem Siebgewebe oder eine Lage aus glattem Blech mit einer Lage aus gewelltem Siebgewebe oder eine Lage aus gewelltem Siebgewebe mit einer Lage aus glattem Siebgewebe abwechselt. Als Metall kommen Legierungen mit den Hauptbestandteilen Eisen, Chrom, Aluminium und gegebenenfalls noch Cer oder Yttrium in Frage, wobei das Material zur Schaffung einer verankerungsgünstigen Oberfläche in einem sauerstoffhaltigen Gas unter Bedingungen von Temperatur und Zeit verhitzt wird, unter denen sich aus dem in der Legierung enthaltenen Aluminium eine Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid ausbildet. Das Metall kann aber auch einfacher Kohlenstoffstahl oder einfaches Gußeisen sein, welches mit einer Aluminium/Eisen-Diffusionsschicht, erhalten durch mindestens 1 Minute langes Temperiern von aluminiumbeschichtetem Eisen oder Stahl bei Temperaturen zwischen 600 und 1200° C, überzogen ist.

Obgleich die Verwendung eines strukturellen Verstärkers vorgezogen wird, kann das Trägermaterial auch als geformtes Schüttgut vorliegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, den Katalysator in Form eines aus den Bestandteilen a) - d) bestehenden Überzugs auf strukturell verstärkenden Schüttgutkörpern aus den genannten Keramik- bzw. Metall-Materialien einzusetzen.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des beschriebenen Katalysators. Es besteht darin, daß man ein gegebenenfalls mit Erdalkalimetall gitterstabilisiertes Trägermaterial aus Al_2O_3 der

030036/0219

1 Übergangsreihe mit einer wässrigen Lösung von Cer-, Zir-
konium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden
vermischt, dann 30 - 180 Min. an Luft bei 500 - 700° C.
5 tempert, den Träger hierauf mit einer wässrigen Lösung
eines Salzes des Platins, Rhodiums und gegebenenfalls
eines oder mehrerer der Elemente Aluminium, Titan, Zinn,
Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel imprägniert, trocknet
und anschließend bei Temperaturen von 250 - 650, vorzugs-
10 weise 450 - 550° C in einem Wasserstoff enthaltenden
Gasstrom behandelt. Mit Calcium gitterstabilisiertes kā-
talyseförderndes Aluminiumoxid wird als Trägermaterial
bevorzugt. Wichtig ist die Einhaltung der für die Tempe-
rung des imprägnierten Trägermaterials vorgesehenen Tempe-
15 raturspannen. Die Wirkung der abschließenden Reduktions-
behandlung, welche im obengenannten Temperaturbereich er-
folgen muß, erstreckt sich auf alle durch die Imprägnier-
maßnahmen in den Träger eingebrachten Elemente, soweit
diese in reduzierbarer Bindung vorliegen. Als Wasser-
20 stoff enthaltendes Gas kommen neben reinem Wasserstoff
folgende Gasmischungen in Betracht: aus Wasserstoff und
Stickstoff, Wasserstoff und Edelgasen, Wasserstoff und
CO₂, Wasserstoff mit einem in Bezug auf den Katalysator
inerten Gas. Die Mischungsverhältnisse können beliebig
25 sein.

Eine bevorzugte aktive Phase enthält als Nichtedelmetall
das Aluminium. Auch Nickel kann vorteilhaft sein. Bei
Verwendung von Aluminium werden Platingruppenmetalle und
30 Aluminium im Gewichtsverhältnis 3 : 1 - 1 : 1 angewandt.
Bei Einsatz von Nickel werden Platingruppenmetalle und
Nickel im Gewichtsverhältnis 4 : 1 - 2 : 1 eingesetzt.

Um die Oberfläche des Trägermaterials zu stabilisieren,
35 beinhaltet eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens,
das Trägermaterial vor dem Imprägnieren mit Cer-, Zirkon-
und Eisensalz oder vor dem Zusetzen von Oxiden dieser

1 Elemente bei 900° C zu tempern. Das Trägermaterial kann
vor dem Tempern mit der wässrigen Lösung eines Erdalkali-
5 metallsalzes getränkt werden. Calcium, Strontium oder
auch Magnesium wird als Gitterstabilisator bevorzugt,
weil diese gegenüber dem ebenfalls verwendbaren Element
Barium ungiftig sind.

10 Damit die für die verbesserten Drei-Weg-Eigenschaften
des erfindungsgemäßen Katalysator wesentlichen Temper-
bedingungen für das mit Cer-, Zirkon- und Eisensalz im-
prägnierte Trägermaterial von höchstens 700° C einge-
halten werden können, wird das Cersalz am besten als
15 Cernitrat, Ceracetat, Ammoniumcernitrat, Cercarbonat,
Ceroxalat, Cerchlorid oder Cercitrat, als Zirkonsalz
Zirkoncarbonat, Zirkonacetat, Zirkonnitrat, Ammoniumzir-
koncarbonat, Zirkonoxychlorid, Zirkonformiat oder Zirkon-
propionat und als Eisensalz Eisenformiat, Eisennitrat,
20 Eisenoxglat, Eisenthiocyanat, Eisen(II)-acetat, Eisen-
acetylacetonat oder Ammoniumeisencitrat eingesetzt werden.

Wenn man das Trägermaterial auf einen wabenförmigen struk-
turellen Verstärker aus Keramik oder Metall oder auf
25 strukturell verstärkende Schüttgutkörper anbringen will,
so geschieht dies am besten durch Inberührungsbringen
dieses strukturellen Verstärkers mit einer wässrigen,
gegebenenfalls ein Erdalkalimetallsalz, wie Calciumnitrat,
gelöst enthaltenden Dispersion des Trägermaterials, Ent-
30 fernem überschüssiger Dispersion und nachfolgendes Trock-
nen, wobei diese Arbeitsgänge gegebenenfalls mehrfach
ausgeübt werden sowie Calcinieren bei Temperaturen von
900° C. Es schließt sich dann das Einbringen der Cer/
Zirkon/Eisen-Komponente und das Aufbringen der aktiven
35 Phase entsprechend den beschriebenen erfindungsgemäßen
Maßnahmen an.

1 Eine den Verfahrensgang vereinfachende und daher günstige Ausführungsform des Verfahrens gemäß Erfindung sieht vor, daß man den strukturellen Verstärker durch Inberührung-

5 5. bringen mit einer wässrigen, die Salze von Cer, Zirkon und Eisen gelöst oder die Oxide dieser Elemente enthaltenden Dispersion von Aluminiumoxid der Übergangsreihe in Berührung bringt, Überschüssige Dispersion entfernt, trocknet, wobei diese Arbeitsgänge gegebenenfalls mehr-

10 10. fach ausgeübt werden und bei Temperaturen von 500 - 700° C calciniert und dann zur Aufbringung der aktiven Phase, wie oben beschrieben, verfährt. Es wird dabei bevorzugt, Erdalkalimetall-stabilisiertes, insbesondere Calcium-stabilisiertes Al_2O_3 einzusetzen.

15 15. Die Erfindung erstreckt sich schließlich auch auf die Verwendung des vorstehend stofflich und herstellungsmäßig gekennzeichneten Katalysators zur gleichzeitigen Be- seitigung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stick-

20 20. oxiden aus den Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen unter weitgehender Verschiebung des optimalen Betriebspunktes des Katalysators in Richtung zum optimalen Betriebspunkt eines Verbrennungsmotors mit einer über Sauerstoff- sonde gesteuerten Gemischaufbereitung.

25 25. Der erfindungsgemäße Katalysator liefert eine Reihe über- raschender Vorteile. So erlaubt er erstmals eine Verla- gerung des optimalen Katalysator-Betriebspunktes in den mageren Abgasbereich, d.h. in Richtung des Luftüberschuß- bereichs. Aus der Publikation "Abgasemissionen von Kraft- fahrzeugen in Großstädten und industriellen Ballungsge- bieten" von Prof. Dr. Ing. Hans May, 1973, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln, ist bekannt, daß der minimale spe- zifische Kraftstoffverbrauch in diesem Gebiet bei Lambda = 1,1 erreicht wird. Während nun bisherige Katalysatoren mit Cer- und Zirkon-haltigen gamma-Aluminiumoxid-Trägern

1 nur Betriebspunkte im Bereich von $\lambda = 0,983 - 0,987$ er-
laubten, lassen sich die Katalysatoren gemäß Erfindung
bei Betriebspunkten im Bereich von $0,998 - 1,005$ betrei-
ben. 5 Die durch das synergistische Zusammenwirken der Ele-
mente Cer, Zirkon und Eisen mit der aktiven Phase er-
zielte Verschiebung um $\lambda = 0,015$ zum mageren Bereich
hin ermöglicht es, die Diskrepanz zwischen den optimalen
Arbeitspunkten von Katalysator und Sauerstoffsonde zu
10 verringern und damit die Gemischaufbereitung zu ver-
bessern.

15 Durch die Verlagerung des CO/NO_x -Kreuzungspunktes zum
mageren Abgasbereich hin kann der Motor mit magererer
Einstellung betrieben werden, was zu erheblichen Kraft-
stoffeinsparungen führt.

20 Wenn der Katalysator mit magerem Abgas beaufschlagt
wird, springt er überdies besser an, wodurch besonders
die kritischen Emissionen in der Start- und Anwärmphase
des Motors verringert werden.

25 Die neuen Katalysatoren zeigen des weiteren einen ver-
besserten Konvertierungsgrad der Schadstoffe und ver-
breitern ihren Betriebsbereich, das sogenannte Lambda-
Fenster, stark. Durch geeignete Abstimmung der Einsatz-
mengen für Cer, Zirkon und Eisen lässt sich der günstigste
30 Betriebspunkt des Katalysators auf die jeweilige optimale
Betriebsweise eines Verbrennungsmotors abstimmen.

35 Ferner weisen die erfindungsgemäßigen Katalysatoren eine
bessere Konvertierung als Funktion der Abgastemperatur
auf. Dies bedeutet, daß ihre Anspringtemperaturen nied-
riger liegen.

Schließlich lassen sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren aus folgenden Gründen besser ausgebildete Sondensignale in einem als "closed loop-system" 5 ausgebildeten und mit Sauerstoff-Analysensonde im Abgasstrom arbeitenden elektronischen Regelungssystemen erhalten: Beim Betrieb von CeO_2 und ZrO_2 im Trägermaterial "aktives Aluminiumoxid" enthaltenden Katalysatoren 10 im erforderlichen Bereich $\lambda = 0,983 - 0,987$, wird die Sauerstoff-Meß-Sonde mit fettem Abgas beaufschlagt. Wie noch gezeigt werden wird, verfälscht sich dadurch das Sondensignal, welches vor dem Katalysator abgenommen 15 wird und von dem im Abgas enthaltenen Wasserstoff und CO beeinfluß wird. Dieses Sondensignal ist im Vergleich zu einem Sondensignal, welches nach dem Katalysator abgenommen wird und als normal ausgeprägt bezeichnet werden kann, nicht voll ausgeprägt. Dadurch überspringt die 20 Sondenspannung den Regelbereich des Systems, was zum Überschwingen der Gemischbildung und damit zur Erhöhung der Emission führt.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ermöglicht es, den Motor magerer zu betreiben, d.h. im Bereich 25 von $\lambda = 0,998 - 1,005$. In diesem Bereich ist das Sonden- signal weit besser ausgebildet, wodurch die gesamte Regelung genauer arbeitet, was wiederum zu einer Beaufschlagung des Katalysators mit einer Abgaszusammensetzung führt, welche eine optimale Konvertierung und eine weitere Ver- 30 minderung der Emissionen erlaubt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert.
In dieser zeigen

1 Fig. 1 die zur anwendungstechnischen Prüfung der erfundungsgemäßen Katalysatoren verwendete Anordnung, in der (1) den Motor darstellt, dessen 5. Gemischaufbereitung durch die Regeleinheit (2) gesteuert wird. Die Regeleinheit (2) erhält ihre Einflußgrößen von der Sauerstoffsonde (3), welche im Abgasstrom des Motors angeordnet ist. Die Ab- 10 gase durchströmen dann die Katalysator-Testkammer (4), wobei vor und nach dieser Kammer Proben ab- gezogen werden können, die den Analysengeräten (5) zugeführt werden. Am Schreiber (6) werden die Ergebnisse aufgezeichnet;

15 Fig. 2 die Abhängigkeit des Konvertierungsgrades vom Luft/Kraftstoffverhältnis A/F;

20 Fig. 3 die bezüglich einer 80, 85, 90 %igen Konvertierung von CO und NO_x erreichbare λ -Fensterbreite bei bestimmten Katalysatorzusammensetzungen;

25 Fig. 4 die Verschiebung des optimalen Katalysatorbetriebspunktes ins Magere in Abhängigkeit von bestimmten Katalysator-Zusammensetzungen;

30 Fig. 5 das Sauerstoff-Meßsondensignal vor und hinter einem Drei-Weg-Katalysator bei fettem Luft/Kraftstoff- 35 verhältnis von $\lambda = 0,9677 - 0,9992$ und Fig. 6 das Sauerstoff-Meßsondensignal vor und hinter einem Drei-Weg-Katalysator bei magerem Luft/Kraftstoff- verhältnis von $\lambda = 1,0037 - 1,0175$.

1

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

5 Ein struktureller, wabenförmiger Verstärker aus Cordierit wurde mit einer 30 %igen wässrigen Dispersion von gamma-Aluminiumoxid mehrfach durchspült, zwischen den einzelnen Spülvorgängen getrocknet und dabei mit 180 g Al_2O_3 belegt.

10 Im Anschluß daran erfolgte eine Trocknung bei 120°C und sodann eine Temperung bei 900°C . Nach dem Abkühlen wurde die mit dem Trägermaterial beschichtete Cordierit-Wabe so mit wässrigen Lösungen von Cer- und Zirkonnitrat behandelt, daß nach Trocknung und Temperung bei 700°C während 60 15 Minuten 7,5 g Ceroxid und 10 g Zirkonoxid in der Al_2O_3 -Beschichtung verblieben. Danach wurde der beschichtete Verstärker in eine vereinigte wässrige Lösung von Hexachloroplatinsäure/Rhodiumchlorid und Aluminiumnitrat getaucht 20 und getrocknet. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 2,16 g EM bei einem Verhältnis Pt/Rh = 5 : 1 und der Aluminiumgehalt war 1,08 g, entsprechend einem Gewichtsverhältnis Edelmetall zu Nichtedelmetall wie 2 : 1. Schließlich erfolgte die Reduktion der auf dem 25 Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 500°C für die Dauer von einer Stunde. Die spezifische BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug $15 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Beispiel 2 (erfindungsgemäßer Katalysator)

Ein wabenförmiger, struktureller Verstärker aus Cordierit wird wie im Beispiel 1 mit 180 g gamma-Aluminiumoxid belegt, bei 120°C getrocknet und bei 500°C getempert. Anstelle von normalem Aluminiumoxid wurde eines verwendet, welches durch Zugabe von Ca-Ionen eine zusätzliche Stabilisierung erhalten hatte.

Der so vorbereitete Probenkörper wurde dann mit einer wässrigen Lösung aus Ceracetat, Zirkonacetat und Eisen-nitrat so behandelt, daß nach Trocknung und Temperung bei 700° C während 60 Minuten 6,6 % Ceroxid, 6,6 % Zirkon-oxid und 6,6 % Eisenoxid, jeweils bezogen auf die einge-setzte Aluminiumoxidmenge, in der Verstärkerbeschichtung verblieben.

10 5 Die Imprägnierung des Trägermaterials mit Edelmetall (Pt/Rh) und Aluminium erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben, so daß wiederum 2,16 g Edelmetall im Verhältnis Pt/Rh = 5 : 1 und 1,08 g Aluminium, entsprechend einem Gewichtsver-hältnis Edelmetall zu Nichtedelmetall wie 2 : 1 als aktive 15 Phase vorhanden waren. Die spezifische BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug 18 - 24 m²/g.

20 Es wurden noch 3 weitere Proben des erfindungsgemäßen 25 Katalysators nach dem gleichen Verfahren und mit der gleichen Edelmetall- und Nichtedelmetallverteilung, wie oben beschrieben, hergestellt. Lediglich die Zusam-men-setzung der als Träger der aktiven Phase fungierenden Oxidschicht wurde variiert und zwar

25 a) 4,2 % CeO₂, 5,6 % ZrO₂, 1 % Fe₂O₃
b) 4,2 % CeO₂, 5,6 % ZrO₂, 2 % Fe₂O₃
c) 4,2 % CeO₂, 5,6 % ZrO₂, 4 % Fe₂O₃

30 bezogen auf die eingesetzte Aluminiumoxidmenge.

1

Beispiel 3

5 Die gemäß Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysatoren
wurden im Abgasstrom eines Ottomotors mit der Anordnung
gemäß Fig. 1 auf ihre Funktion als Drei-Weg-Katalysator
überprüft. Die Testparameter waren folgende:

10 - 4-Zylinder Einspritzmotor mit Bosch K-Jetronic
- dynamischer Test: Frequenz 1 Hz
- Δ -Schwankungsbreite: $\pm 0,068$
- Abgastemperatur: $450^\circ C$
- Raumgeschwindigkeit: $75\ 000\ h^{-1}$
- Katalysatoralterung: Motor 150 h
15 - Δ -Testbereich: $0,975 - 1,008$

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung
gemessen:

20 CO 3 - 1,5 Vol %
HC 380 - 300 ppm
NO_x 2400 - 1700 ppm
O₂ 1,7 Vol %
25 CO₂ 10 - 12 Vol %

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit den erfindungs-
gemäßen Katalysatoren sind zusammen mit demjenigen des
Vergleichskatalysators in Tabelle 1 enthalten.

30

35

Tabelle 1: Konvertierung = f (%)

Mittelwerte von jeweils 2 Proben

Katalysator nach Beispiel	Kreuzungspunkt		Kreuzungspunkt bei Lambda	Lambda-Fenster CO/NO _x		
	CO/NO _x %	HC %		80 %	85 %	90 %
1	87,5	91	0,983	0,032	0,011	-
2 a	86,5	89	0,988	0,033	0,015	-
2 b	91,0	89	0,995	0,036	0,021	-
2 c	92,5	89	0,9975	0,044	0,024	0,008
2	94,0	87	0,998	0,046	0,032	0,016

1 Durch Zugabe von Eisenoxid, zusammen mit Cer- und Zirkon-
5 oxid zum Aluminiumoxid, ändert sich die dynamische Funk-
tion des erfindungsgemäßen Katalysators im Vergleich zu
nur Cer-/Zirkonoxid enthaltenden Katalysatoren wesentlich:

A In Fig. 2 sind die CO, HC und NO_x-Konvertierungen
10 der Katalysatoren, hergestellt nach Beispiel 1 bzw.
Beispiel 2, als Funktion des Luft/Kraftstoffver-
hältnisses dargestellt. Der Kreuzungspunkt der
CO/NO_x-Konvertierungskurven ist beim erfindungsge-
mäßen Katalysator um $\Delta h = 0,015$ ins Magere ver-
schoben, was eine magerere Betriebsweise des Systems
15 Motor/Katalysator ermöglicht und dadurch zu deut-
lich geringerem Kraftstoffverbrauch führt. Wird
der Katalysator aber mit magerem Abgas beaufschlagt,
so springt er besser an, wodurch besonders die
sehr kritischen Emissionen zu Startbeginn des
20 Motors verringert werden.

Ein weiterer Vorteil, des erfindungsgemäßen Kataly-
sators ist, wie aus Tabelle 1 und Fig. 2 ersicht-
lich, der höhere Konvertierungsgrad von CO und NO_x,
25 was zu einer weiteren Reduzierung der Umweltbe-
lastung führt.

B Aus Fig. 3 geht hervor, wie durch bestimmte Zu-
sammensetzungen der erfindungsgemäßen Katalysatoren
30 die Lambda-Fensterbreite variiert bzw. verbreitert
werden kann. Das Lambda-Fenster zeigt die CO- und
NO_x-Konvertierungen bei einem bestimmten Umsetzungs-
grad der Kohlenwasserstoffe, ist mithin ein Maß
35 für die Breite des Einsatzbereiches eines Kataly-
sators. Bei steigendem Gehalt des erfindungsgemäßen
Katalysators an der Eisenoxidkomponente wird das
Lambda-Fenster gegenüber dem Vergleichskatalysator
beträchtlich erweitert.

1 C Fig. 4 zeigt die Verschiebung des optimalen Katalysatorbetriebspunktes ins Magere in Abhängigkeit von bestimmten Katalysatorzusammensetzungen gemäß der Erfindung. Wie aus der Kurve hervorgeht, ist ein Optimum der Verschiebung bei einem Gehalt an der Eisenoxidkomponente von 2 - 6 %, bezogen auf das eingesetzte Aluminiumoxid, erreichbar.

5 10 Beim Betrieb des Vergleichskatalysators (Beispiel 1) im für die Erzielung befriedigender Konversionen erforderlichen Bereich $\lambda = 0,983 - 0,987$, wird die Sauerstoff-Meßsonde 3 in Fig. 1 mit fettem Abgas beaufschlagt. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, verfälscht sich dadurch das Sondensignal. Die Fig. 15 5 und 6 zeigen ein Sondensignal vor und nach einem Katalysator, an dem der im Abgas enthaltene Wasserstoff und ein Teil des Kohlenmonoxids konvertiert werden; diese Schadstoffe beeinflussen das Sondensignal. Im Vergleich zu dem Sondensignal nach Katalysator, welches als normal bezeichnet werden kann, ist das Sondensignal vor Katalysator in Fig. 5 im Katalysator-Regelbereich nicht voll ausgeprägt. Dadurch überspringt die Sondenspannung den Regelbereich des Systems, was zum Überschwingen der Gemischbildung und damit zur Erhöhung der Emissionen 20 25 führt.

25 30 Bei Einsatz des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators ist es möglich, den Motor magerer zu betreiben ($\lambda = 0,998 - 1,005$). In diesem Bereich ist das Sondensignal, wie aus Fig. 5 und 6 zu ersehen ist, weit besser ausgebildet. Dadurch arbeitet die gesamte Regelung genauer und der Katalysator wird mit der Abgaszusammensetzung beaufschlagt, welche für eine optimale Konvertierung erforderlich 35 ist. Die Emissionen werden also weiter vermindert.

1

D Durch die vorgesehene mengenmäßige Bemessung der
drei Zusatzelemente zum Trägermaterial des er-
findungsgemäßen Katalysators besteht die Möglich-
keit, den günstigsten Betriebspunkt des Kataly-
sators auf die jeweils optimale Betriebsweise des
Motors abzustimmen.

10

Beispiel 4

15

A Die gemäß Beispiel 1 und 2 hergestellten Kataly-
satoren wurden im Abgasstrom eines Ottomotors auf
ihre Konvertierfähigkeit in Abhängigkeit von der
Abgastemperatur untersucht. Die Testparameter waren
folgende:

20

- 4 Zylinder Einspritzmotor mit Bosch K-Jetronic
- $\lambda = 1,0026$
- Abgastemperaturen : $200 - 450^\circ \text{C}$
- Raumgeschwindigkeit: $75\ 000 \text{ h}^{-1}$
- Katalysatoralterung: Motor 150 h
ca. 0,995

25

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusam-
mengesetzung gemessen:

30

CO	0,45 Vol %
HC	260 ppm
NO _x	3000ppm
O ₂	0,46 Vol %
CO ₂	15,0 Vol %

35

Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, wird die
Ansprungtemperatur, das ist diejenige Temperatur,
bei der ein 50%iger Umsatz erreicht ist, bei allen
drei Schadstoffkomponenten herabgesetzt.

5
10
15
20
25
30Tabelle II: Konvertierung = f (Abgastemperatur)
Mittelwert aus 2 Proben

Katalysator nach Beispiel	CO		CO		HC		NO		NO _x		HC*		NO _x *		
	50 %	90 %	50 %	90 %	70 %	349	337	337	385	90 %	90 %	max	max	max	max
1	328	368	337	349	344	337	335	335	390	97,8	97,8	94,8	94,8	94,5	94,5
2 a	325	361	336	344	344	336	335	335	390	97,8	97,8	93,1	93,1	93,1	93,1
2 b	321	367	335	343	343	329	329	329	384	96,7	96,7	92,3	92,3	95,5	95,5
2 c	321	372	334	341	341	329	329	329	382	95,6	95,6	92,1	92,1	96	96

• 450° C Abgastemperatur

35

090036/0219

1 B Ein gemäß Beispiel 2 hergestellter Katalysator wurde
im Abgasstrom eines Ottomotors auf seine Konvertier-
fähigkeit in Abhängigkeit von der Abgastemperatur
5 bei verschiedenen Luft/Kraftstoffverhältnissen untersucht.
sucht. Die Testparameter waren folgende:

10 - 4-Zylinder Einspritzmotor mit Bosch K-Jetronic
- $\lambda = 0,9826; 0,9930; 1,0024$
- Abgastemperaturen: 200 - 450°C
- Raumgeschwindigkeit: 75 000 h⁻¹
- Katalysatoralterung: Motor 150 h ca. 0,995

15 Vor dem Katalysator wurden folgende Abgaszusammensetzungen gemessen:

		$\lambda = 0,9826$	$\lambda = 0,9930$	$\lambda = 1,0024$
20	CO Vol %	0,92	0,67	0,46
	HC ppm	269	245	265
	NO _x ppm	2370	2430	2990
	O ₂ Vol %	0,36	0,40	0,46
	CO ₂ Vol %	14,75	14,95	15,0

25 Dieses Beispiel verdeutlicht, wie die Anspring-
temperaturen für CO und HC des Katalysators, durch
Verschiebung des Luft/Kraftstoffverhältnisses ins
Magere, niedrigere Werte ergeben, da für die Kon-
vertierung mehr Sauerstoff zur Verfügung steht.
30 Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Tab. III
zusammengefaßt.

5
10
15
20
25
30
35

Tabelle III: Konvertierung = f (Abgastemperatur bei verschiedenen ϕ -Werten)

Katalysator nach Beispiel	ϕ	CO 50%	CO 90%	HC 50%	HC 70%	CO* max	HC* max
2	0,9826	342	374	350	359	97,6	91,0
2	0,9930	332	368	342	359	96,6	90,3
2	1,0024	325	367	340	359	95,5	88,2

• Abgastemperatur 450° C

030036/0219

1

Beispiel 5

Es wurden je ein Katalysator nach Beispiel 1 (Ver-
5 gleichskatalysator) und Beispiel 2 (Katalysator ge-
mäß der Erfindung) hergestellt, mit der Ausnahme, daß
anstelle des Aluminiums in der aktiven Phase Nickel im
Gewichtsverhältnis 4 : 1 vorlag. Die Testergebnisse
waren tendenzmäßig gleich wie in den Beispielen 3 und
10 4 beschrieben.

Beispiel 6

15 Je ein struktureller, wabenförmiger Verstärker aus einer
hochtemperaturfesten, zunderbeständigen Eisen, Aluminium
und Chrom enthaltenden Metalllegierung wurde zur Schaf-
fung einer verankerungsgünstigen Oberfläche in einem
sauerstoffhaltigen Gas 3 Stunden bei 950° C erhitzt,
20 und in gleicher Reihenfolge wie in den Beispielen 1 und
2 mit Katalysatormaterial beschichtet.

Die Belegung des Verstärkers erfolgte mit 180 g aktivem
25 Aluminiumoxid, welches 4 g Cer- und 6 g Zirkinoxid beim
Vergleichskatalysator und 4 g Cer-, 6 g Zirkon- und
5,4 g Eisenoxid beim erfindungsgemäßen Katalysator ent-
hielt. Die aktive Phase setzte sich zusammen aus 1,64 g
Edelmetall im Verhältnis Pt : Rh = 5 : 1 und 0,85 g Alu-
minium.

30

Die Testergebnisse am Motorprüfstand waren tendenzmäßig
gleich, wie sie in den Beispielen 3 und 4 erhalten wur-
den.

35

1 Beispiel 7

Zwei Liter Trägermaterial als geformtes Schüttgut aus aktivem Aluminiumoxid mit einem Schüttgewicht von ca. 5 0,5 kg/l wurden in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einer Ce/Zr-Salzlösung imprägniert, entsprechend einem Gehalt von 4,7 g Cer- und 13,3 g Zirkonoxid, der andere erfindungsgemäß mit einer Ce/Zr/Fe-Salzlösung entsprechend einem Gehalt von 4,7 g Cer, 10 13,3 g Zirkon- und 7,5 g Eisenoxid. Nach Trocknung bei 150° C und einer einstündigen Temperung bei 700° C des so behandelten Schüttgutes erfolgte das Aufbringen der aktiven Phase auf das Schüttgut durch in Berührung bringen mit einer wässrigen Lösung von Hexachloroplatinsäure und Rhodium-III-Chlorid mit einem Verhältnis Pt/Rh 15 = 10 : 1 in der Weise, daß auf den beiden Teilen je 0,4 g Edelmetall enthalten waren. Nach dem Trocknen bei 150° C wurden die beiden Katalysatoren einer einstündigen reduktiven Behandlung mit Wasserstoff bei 550° C 20 unterzogen. Die Testergebnisse waren tendenzmäßig gleich wie in den Beispielen 3 und 5 beschrieben.

25 Beispiel 8

Die Herstellung des Vergleichskatalysators und des erfindungsgemäßen Katalysators erfolgte nach der Rezeptur der Beispiele 1 und 2. Die Aluminiumoxidaufschlammung wurde jedoch vor dem Aufbringen auf dem 30 strukturellen Verstärker mit einem Gemisch der Oxide von Cer, Zirkon bzw. Cer, Zirkon und Eisen versetzt, so daß die in diesen Beispielen angegebenen Zusammensetzungen bezüglich ihrer Oxide nach Temperung bei 700° C vorlagen. Es wurde dann weiter verfahren, wie 35 in den Beispielen 1 und 2 beschrieben. Die Ergebnisse waren tendenzmäßig die gleichen wie in den Beispielen 3 und 4 beschrieben.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Die Herstellung erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

5 Es wurde lediglich das Verhältnis Pt : Rh über einen weiten Bereich variiert, alle anderen Gewichts- und Verhältnisangaben blieben unverändert. Die Edelmetallverhältnisse waren wie folgt:

10 a) Pt : Rh = 2 : 1
b) Pt : Rh = 5 : 1
c) Pt : Rh = 11 : 1
d) Pt : Rh = 19 : 1

15 Die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze erfolgte mit Formiergas (5 % H₂/Rest N₂) bei einer Temperatur von 600° C für die Dauer von ein- einhalb Stunden. Die spez. BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug 15 - 20 m²/g.

20

Beispiel 10 (erfindungsgemäßer Katalysator)

Die Herstellung erfolgte wie im Beispiel 2 c beschrieben.

25 Es wurde lediglich das Verhältnis Pt : Rh über den gleichen Bereich variiert, wie im Beispiel 9. Die Gewichts- und anderen Verhältnisangaben sind gegenüber Beispiel 2 c gleich geblieben. Die Edelmetallverhältnisse waren wie folgt:

30 a) Pt : Rh = 2 : 1
b) Pt : Rh = 5 : 1
c) Pt : Rh = 11 : 1
d) Pt : Rh = 19 : 1

35

1
5
10
15
20
25
30

Die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze erfolgte mit Formiergas bei einer Temperatur von 600°C für die Dauer von eineinhalb Stunden.
Die spezifische BET-Oberfläche eines so gefertigten Katalysators betrug $18 - 24 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 11

Die gemäß Beispiel 9 und 10 hergestellten Katalysatoren wurden im Abgasstrom eines Ottomotors mit der Anordnung wie in Fig. 1 beschrieben, getestet und auf ihre Funktion als Drei-Weg-Katalysator überprüft. Die Testparameter waren folgende:

- 4-Zylinder Einspritzmotor mit Bosch K-Jetronic
- dynamischer Test : Frequenz 1 Hz, $\lambda = 0,995$
- λ -Schwankungsbreite: $\pm 0,068$
- Abgastemperatur : 450°C
- Raumgeschwindigkeit: $75\ 000 \text{ h}^{-1}$
- Katalysatoralterung : Motor 150 h

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung gemessen:

CO	2,55 Vol %
HC	355 ppm
NO_x	1820 ppm
O_2	1,82 Vol %
CO_2	10,5 Vol %

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den erfindungsmäßigen Katalysatoren des Beispiels 10 sind zusammen mit den Vergleichskatalysatoren des Beispiel 9 in Tabelle IV enthalten:

1
Tabelle IV

Mittelwerte von jeweils 2 Proben

5	Katalysator nach Beispiel	% CO	% HC	% NO _x
9 a		94,0	89,3	90,9
10 a		92,6	89,0	98,1
10	9 b	87,5	89,3	78,3
	10 b	89,4	89,3	86,3
15	9 c	84,7	84,6	67,5
	10 c	89,0	90,2	80,2
	9 d	80,5	84,1	56,5
20	10 d	87,5	91,6	77,6

20 Es wird hier wiederum bestätigt, daß der erfindungs-
gemäße Katalysator, wie schon in Beispiel 3, dem Ver-
gleichskatalysator speziell in der NO_x Konvertierung
weit überlegen ist; ja sogar bei einem Pt : Rh Ver-
25 hältnis von 19 : 1 noch brauchbare NO_x-Umsätze bringt.

30
PAT/Dr.Kr-sr
22.2.1979

35

Nummer: 29 07 108
Int. Cl.2: F 01 N 3/15
Anmeldetag: 23. Februar 1979
Offenlegungstag: 4. September 1980

-37-

2907106

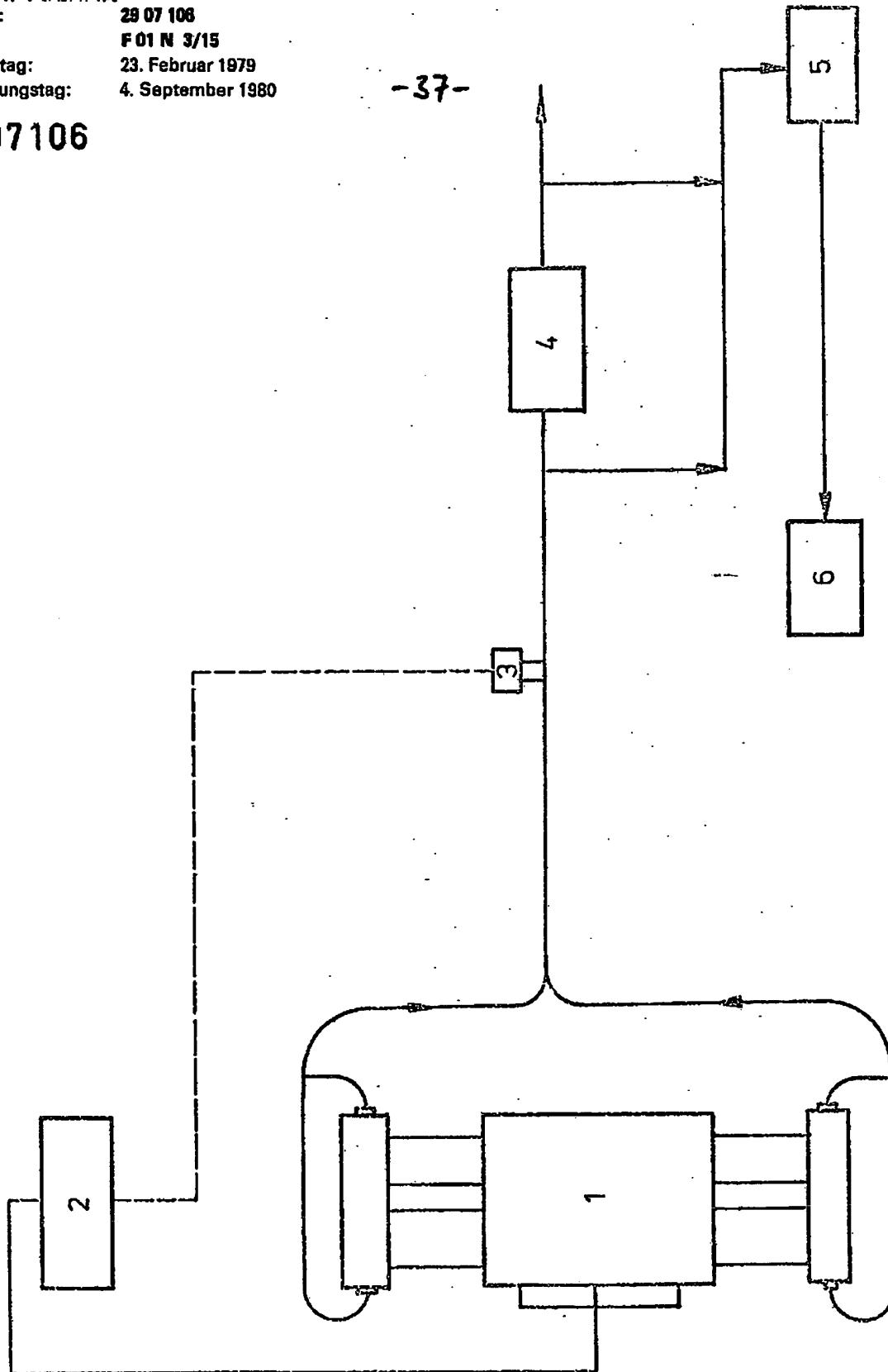


Fig. 1

030036/0219

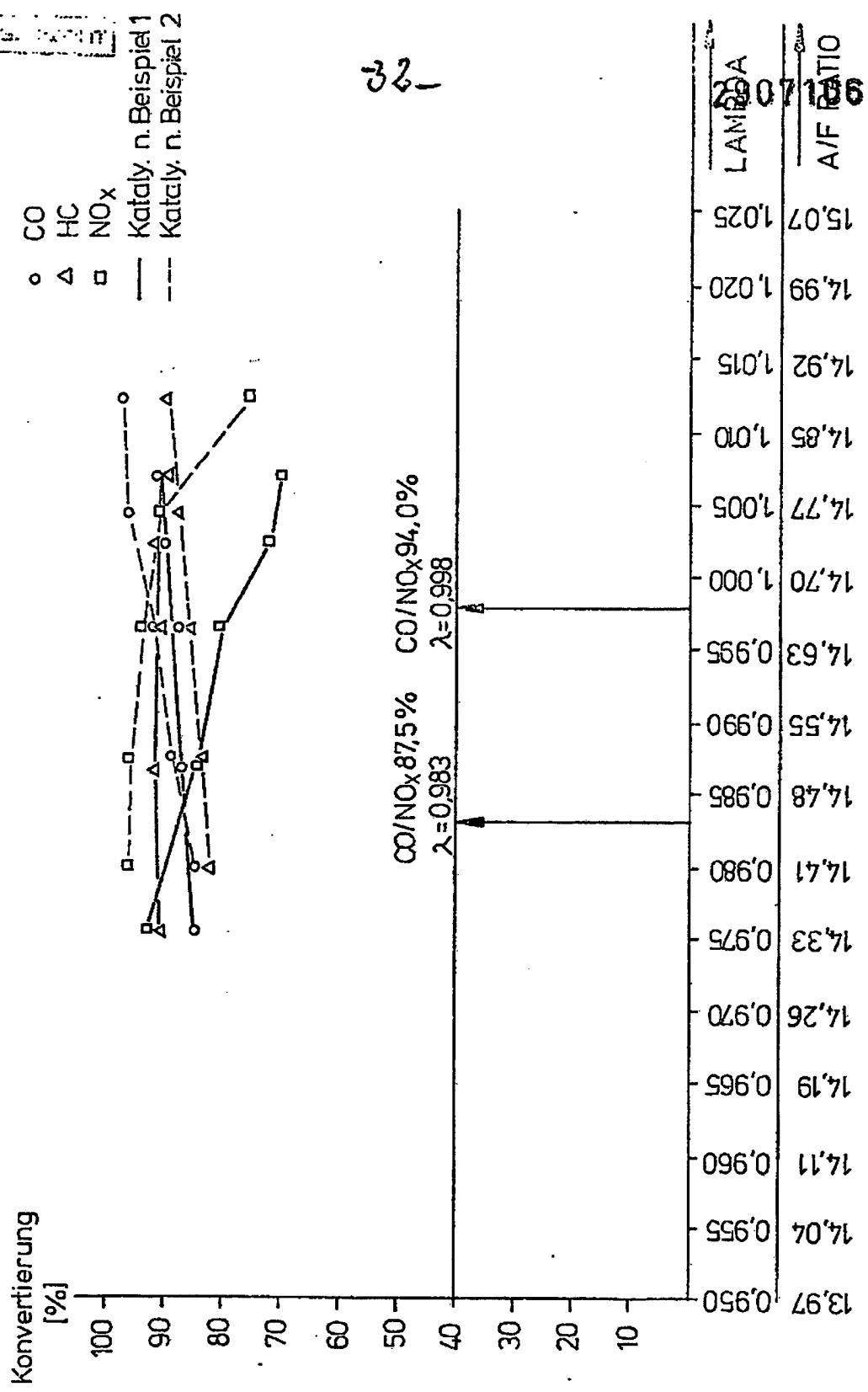


Fig. 2

00036/0219

- 33 -

- CeO₂ZrO₂
- CeO₂ZrO₂ + 1% Fe₂O₃
- CeO₂ZrO₂ + 2% Fe₂O₃
- CeO₂ZrO₂ + 4% Fe₂O₃
- CeO₂ZrO₂ + 6,6% Fe₂O₃

Fensterbreite
 $\Delta \lambda$

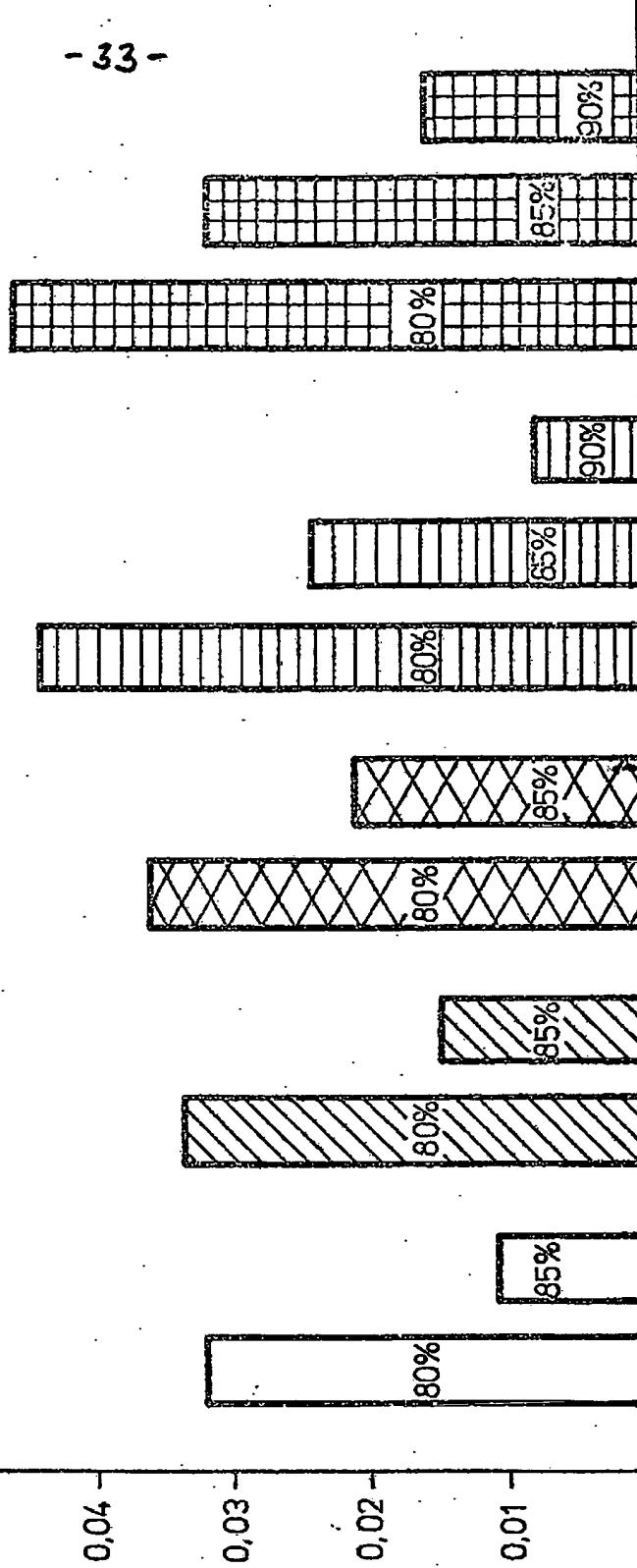
CO/NO_x Konvertierung bei 80,85 und 90% HC Konvertierung

Fig.3

030036/0219

2907106

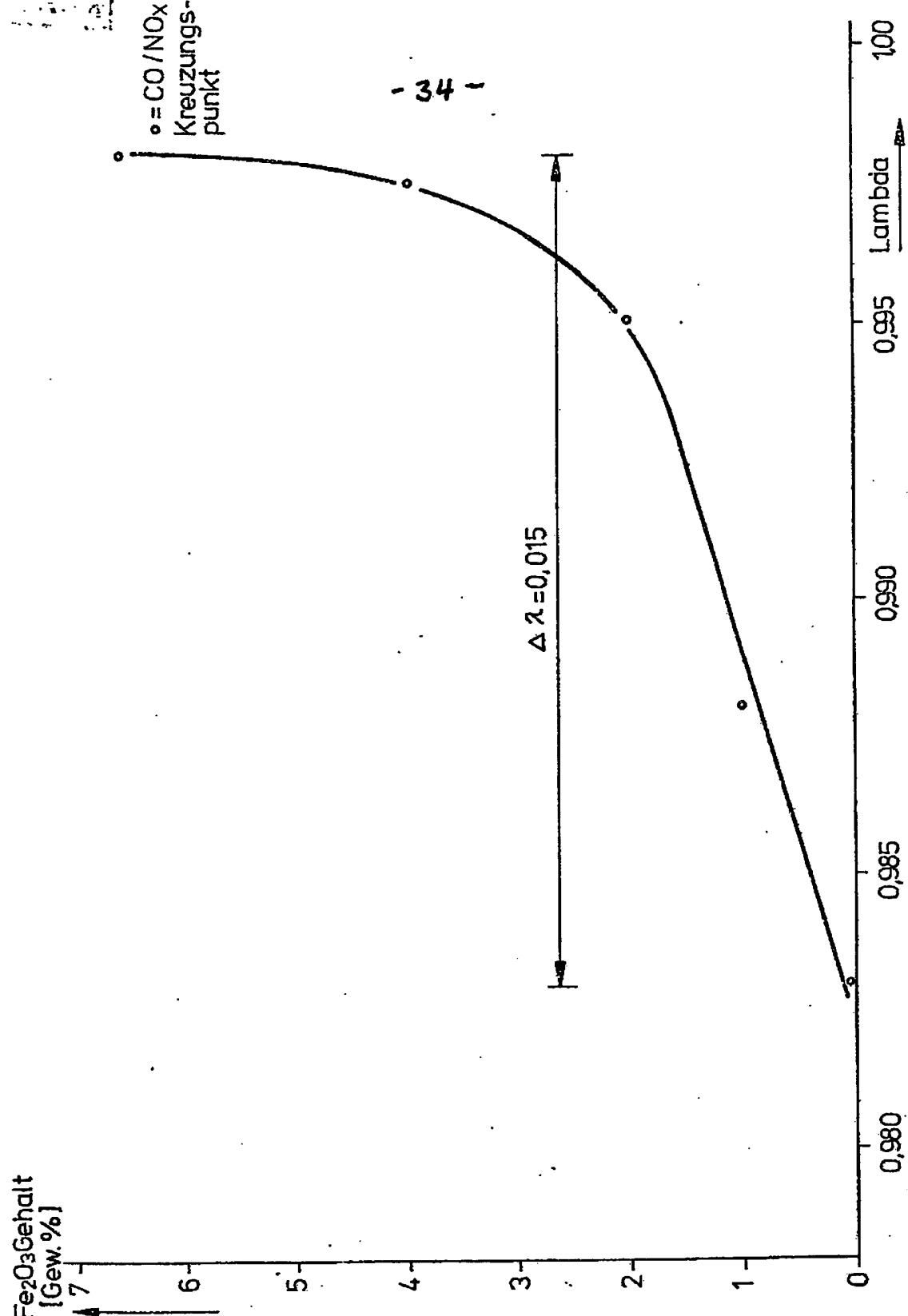


Fig. 4

030036/0219

- 35 -

vor Kat. nach Kat.

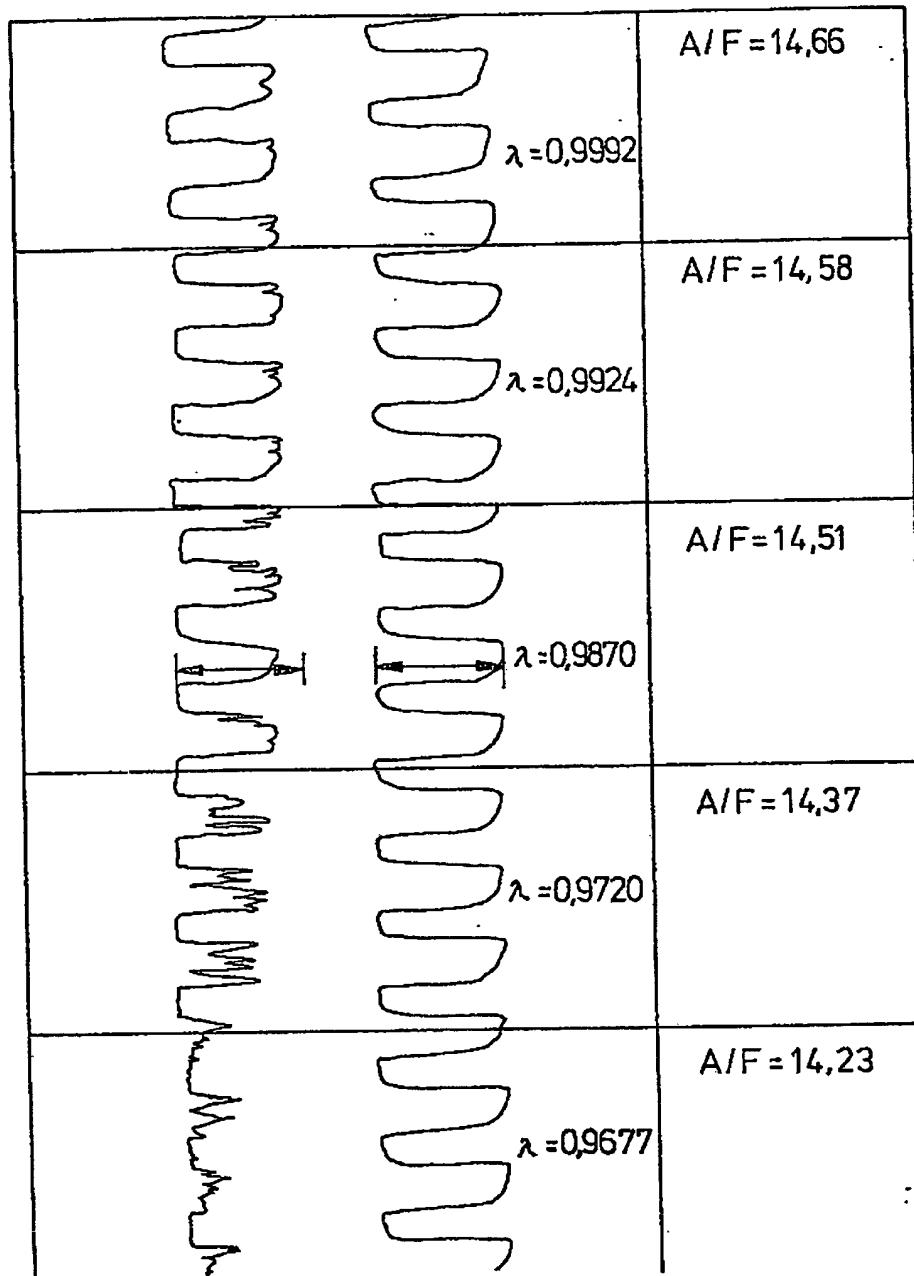


Fig. 5

030036/0219

- 36 -

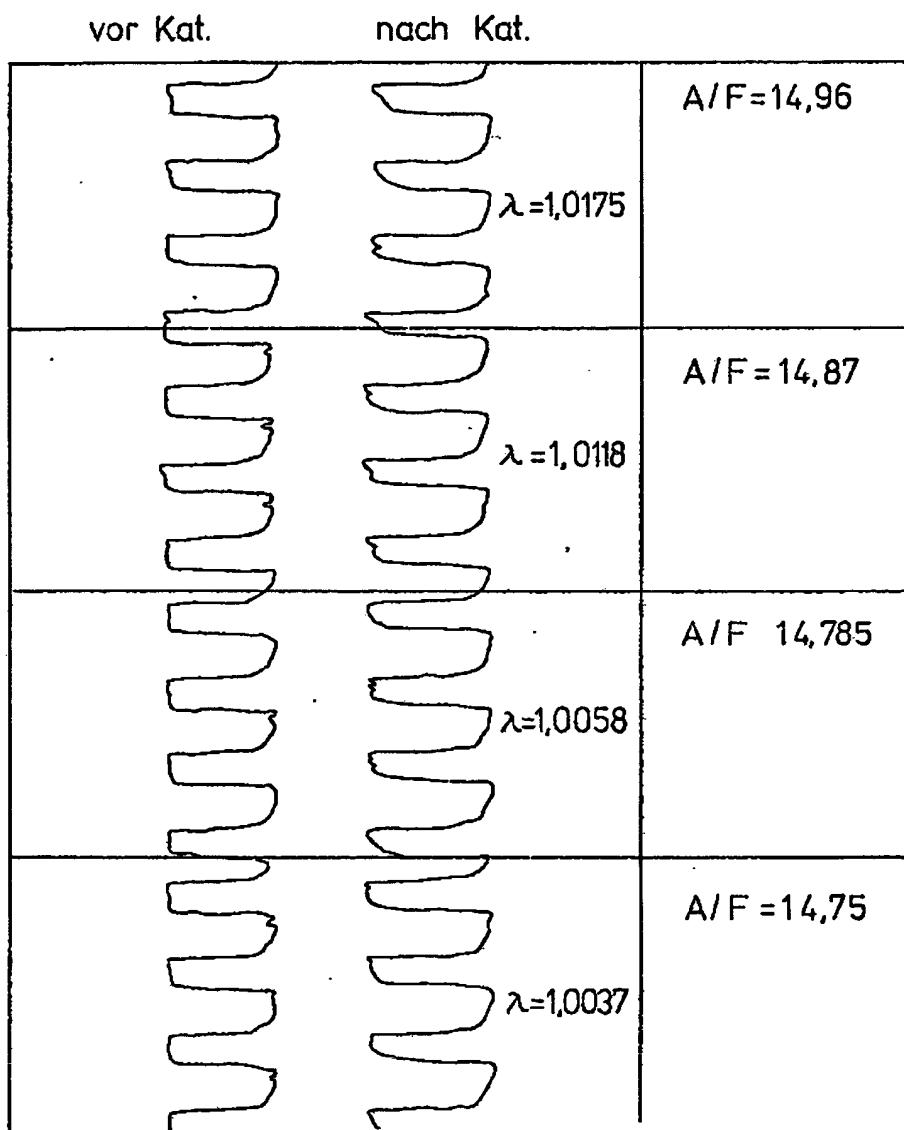


Fig. 6

030036/0219

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.